

# Espacenet

## Bibliographic data: JP 9153473 (A)

### WET PROCESSING METHOD

**Publication date:** 1997-06-10

**Inventor(s):** MIMORI KENICHI; KASAMA YASUHIKO; YAMANAKA KOJI; IMAOKA TAKAYUKI; OMI TADAHIRO ±

**Applicant(s):** FRONTEC INC; ORGANO KK; OMI TADAHIRO ±

**Classification:**

- **International:** *B08B3/04; B08B3/12; G02F1/1333; H01L21/304; C02F1/461;* (IPC1-7): G02F1/1333; H01L21/304
- **European:** *B08B3/12*

**Application number:** JP19950312366 19951130

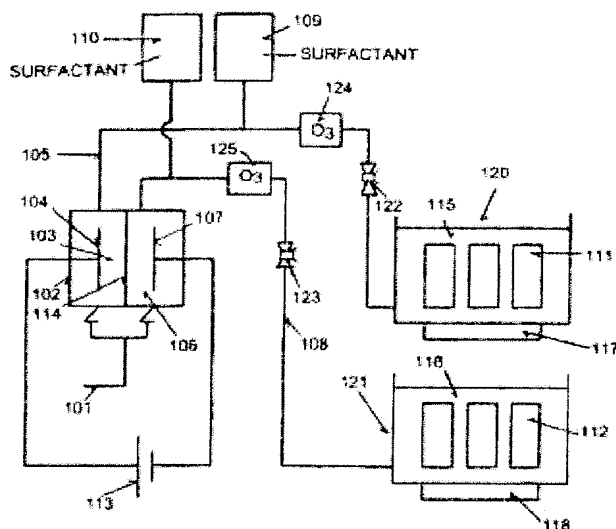
**Priority number (s):** JP19950312366 19951130

**Also published as:**

- JP 3198899 (B2)
- US 5783790 (A)

### Abstract of JP 9153473 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a wet processing method which is capable of enhancing a work in surface cleanliness more than conventional through an irreducible minimum number of processes and an irreducible minimum amount of chemicals used when the work such as an electronic part or a substrate which is used for a liquid crystal display device and whose surface is required to be very high in cleanliness is cleaned. **SOLUTION:** Surface-active agent is added to anode water or cathode water obtained by electrolyzing pure water or ultra-pure water, and a work is treated with anode water or cathode water which contains surface-active agent. The work is treated as ultrasonic waves of above 30kHz to below 3MHz are applied to it. Furthermore, after the work is treated with anode water or cathode water which, contains surface-active agent, it is treated with ozone water.



Translation of Reference 3 (JP-A-H09-153473)

[0007]

- |   |            |
|---|------------|
| (1) sulfuric acid and hydrogen peroxide cleaning  |            |
| (sulfuric acid : hydrogen peroxide solution = 4 : 1, volume ratio) 130°C                          | 10 minutes |
| (2) ultrapure water cleaning  | 10 minutes |
| (3) hydrofluoric acid cleaning (hydrofluoric acid 0.5%)   | 1 minute   |
| (4) ultrapure water cleaning  | 10 minutes |
| (5) ammonia and hydrogen peroxide cleaning  |            |
| (ammonia solution : hydrogen peroxide water : ultrapure water = 0.05 : 1 : 5, volume ratio) 80°C  | 10 minutes |
| (6) ultrapure water cleaning  | 10 minutes |
| (7) hydrofluoric acid cleaning (hydrofluoric acid 0.5%)   | 1 minute   |
| (8) ultrapure water cleaning  | 10 minutes |
| (9) hydrochloric acid and hydrogen peroxide cleaning  |            |
| (hydrochloric acid : hydrogen peroxide solution : ultrapure water = 1 : 1 : 6, volume ratio) 80°C | 10 minutes |
| (10) ultrapure water cleaning   | 10 minutes |
| (11) hydrofluoric acid cleaning (hydrofluoric acid 0.5%)  | 1 minute   |
| (12) ultrapure water cleaning   | 10 minutes |
| (13) spin drying or IPA (isopropyl alcohol) vapor drying  |            |

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-153473

(43)公開日 平成9年(1997)6月10日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 L
G 0 2 F 1/1333	5 0 0		G 0 2 F 1/1333	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平7-312366

(22)出願日 平成7年(1995)11月30日

(71)出願人 395003523  
株式会社フロンテック  
宮城県仙台市泉区明通三丁目31番地  
(71)出願人 000004400  
オルガノ株式会社  
東京都文京区本郷5丁目5番16号  
(71)出願人 000205041  
大見 忠弘  
宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301  
(74)代理人 弁理士 福森 久夫

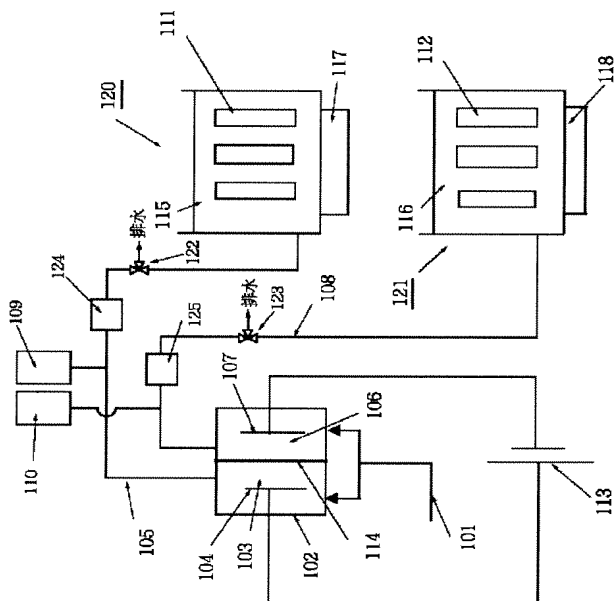
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ウエット処理方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、液晶表示装置用基体のような極めて清浄な表面を得ることが求められる電子部品等の被処理物を洗浄する際に、必要最小限の薬品使用量でかつ必要最小限の工程で従来よりもより一層表面清浄度を高めることが可能なウエット処理方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 純水または超純水を電気分解して得られるアノード水又はカソード水に界面活性剤を添加して、該界面活性剤を含むアノード水又はカソード水で被処理物を処理することを特徴とする。また、前記被処理物の処理は、30kHz以上3MHz以下の超音波を照射しながら行うことを特徴とする。さらには、前記界面活性剤を含むアノード水又はカソード水による処理後、オゾン水で前記被処理物を処理することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 純水または超純水を電気分解して得られるアノード水又はカソード水に界面活性剤を添加して、該界面活性剤を含むアノード水又はカソード水で被処理物を処理することを特徴とするウェット処理方法。

【請求項 2】 前記被処理物の処理は、30 kHz 以上 3 MHz 以下の超音波を照射しながら行うことを特徴とする請求項 1 に記載のウェット処理方法。

【請求項 3】 前記界面活性剤は、アニオン系界面活性剤又はカチオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のウェット処理方法。

【請求項 4】 前記界面活性剤の添加量は 1 ～ 500 ppm であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のウェット処理方法。

【請求項 5】 前記被処理物の処理は、前記アノード水またはカソード水を貯留または流通させる容器内に被処理物を浸漬した状態で、前記超音波を照射することを特徴とする請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のウェット処理方法。

【請求項 6】 前記被処理物の処理は、前記アノード水またはカソード水を所定のノズルから被処理物に向けて連続的に噴射あるいは滴下し、前記所定のノズルの上流部における前記アノード水またはカソード水の送液配管系の少なくとも一部において前記アノード水またはカソード水に前記超音波を照射することを特徴とする請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のウェット処理方法。

【請求項 7】 前記界面活性剤を含むアノード水又はカソード水による処理後、オゾン水で前記被処理物を処理することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のウェット処理方法。

【請求項 8】 前記オゾン水は、オゾンを 0.5 ～ 15 ppm 含む純水又は超純水又はカソード水若しくはアノード水であることを特徴とする請求項 7 に記載のウェット処理方法。

【請求項 9】 純水または超純水を電気分解して得られるアノード水又はカソード水に界面活性剤を添加して、該界面活性剤を含む電解イオン水で被処理物を処理した後、前記界面活性剤の添加を停止し、電気分解の条件をオゾンを発生しうる条件として電気分解し、オゾンを含むアノード水を製造し、これにより前記被処理部で前記被処理物を処理することを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載のウェット処理方法。

【請求項 10】 前記電気分解される純水又は超純水は、少なくともイオン交換装置、膜処理装置、蒸留装置のいずれかを備えた純水製造装置あるいは超純水製造装置で得られた純水若しくは超純水又は、該純水若しくは超純水に所定の電解質を添加した電解質水溶液であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のウェット処理方法。

【請求項 11】 前記純水又は超純水を電気分解する電気分解装置が、アノード電極を配したアノード室、カソード電極を配したカソード室、これらアノード室とカソード室の間に一对の隔膜により区分された中間室の三室で構成され、この電気分解装置の各三室に各々原水を導入し、これら三室から各々処理液を導出することを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のウェット処理方法。

【請求項 12】 前記隔膜がイオン交換膜であることを特徴とする請求項 11 に記載のウェット処理方法。

【請求項 13】 前記中間室に固体電解質が充填されていることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載のウェット処理方法。

【請求項 14】 前記被処理物は液晶表示装置用基体であることを特徴とする請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載のウェット処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、液晶表示装置用ガラス基体のような極めて清浄な表面を得ることが求められる電子部品等の被処理物のウェット処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】極めて清浄な表面を得ることが求められる電子部品等の被処理物のウェット処理について、LSI 製造に用いられるシリコンウエハのウェット処理を例にして以下説明する。

【0003】LSI 製造プロセスにおいては、シリコンウエハ上に例えば  $\text{SiO}_2$  といった絶縁膜を形成し、絶縁膜に所定のパターンの窓あけを行い絶縁膜下のシリコンを露出させた後ウェット処理し、目的に応じて、 $p^-$  型あるいは  $n^-$  型の元素を導入する工程を繰り返し行い、例えば Al などの金属配線を形成して素子を製造する。

【0004】 $p^-$  型あるいは  $n^-$  型の元素を導入時あるいは金属配線の形成工程において、露出したシリコン表面に、例えば微粒子などの異物、金属、有機物、自然酸化膜などの不純物が付着していると、例えば金属-シリコンの配線不良、コンタクト抵抗の増大といった素子特性の不良が生じる。

【0005】したがって、LSI 製造プロセスにおいては、表面ウェット処理工程は、高性能な素子を製造するために非常に重要な工程であり、ウエハ表面の付着不純物は可能な限り取り除く必要がある。

【0006】従来、半導体ウエハのウェット処理は例えば以下の技術を用いて行われている。即ち、硫酸過酸化水素水混合溶液、塩酸過酸化水素水混合溶液、アンモニア過酸化水素水混合液、フッ酸溶液、フッ化アンモニウム溶液等の溶液、及び超純水を組み合わせて用い、半導体表面の原子レベルでの平坦性を損なうことなく、半導

体表面に付着している有機物、微粒子、金属、自然酸化物  
物を除去する工程、例えば下記に一例的に示す工程による＊

＊り行なわれる。  
【0007】

- |                                  |         |
|----------------------------------|---------|
| (1)硫酸過酸化水素洗浄                     |         |
| (硫酸：過酸化水素水＝4：1、体積比) 130℃         | 10分     |
| (2)超純水洗浄                         | 10分     |
| (3)フッ酸洗浄(フッ酸0.5%)                | 1分      |
| (4)超純水洗浄                         | 10分     |
| (5)アンモニア過酸化水素洗浄                  |         |
| (アンモニア水：過酸化水素水：超純水＝0.05：1：5、体積比) |         |
|                                  | 80℃ 10分 |
| (6)超純水洗浄                         | 10分     |
| (7)フッ酸洗浄(フッ酸0.5%)                | 1分      |
| (8)超純水洗浄                         | 10分     |
| (9)塩酸過酸化水素洗浄                     |         |
| (塩酸：過酸化水素水：超純水＝1：1：6、体積比) 80℃    | 10分     |
| (10)超純水洗浄                        | 10分     |
| (11)フッ酸洗浄(フッ酸0.5%)               | 1分      |
| (12)超純水洗浄                        | 10分     |
| (13)スピン乾燥またはIPA(イソプロピルアルコール)蒸気乾燥 |         |

【0008】ここで、上記で一例的に説明したウエット処理の複数段階に分けられている各ウエット処理工程の役割を説明する。(1)の硫酸過酸化水素洗浄は主に表面の付着有機物の除去を行うための工程である。また、上記(5)のアンモニア過酸化水素洗浄は主に表面の付着微粒子の除去を行うための工程、上記(9)の塩酸過酸化水素洗浄は主に表面の付着金属不純物の除去を行うための工程、上記(2)、(7)、(11)のフッ酸洗浄は表面の自然酸化膜を除去するための工程である。

【0009】さらに、極めて清浄な表面を得ることが求められる電子部品等の被処理物のウエット処理について、液晶表示装置製造に用いられるガラス基板のウエット処理を例にして以下説明する。

【0010】液晶表示装置製造プロセスにおいては、ガラス基板上に例えばCrといったゲート金属配線を形成し、さらに窒化シリコンといったゲート絶縁膜を形成し、さらにi型アモルファスシリコン層、n型アモルファスシリコン層を形成し、さらにAl/Crといった金属配線を形成する。その後、金属配線、n型アモルファスシリコン層に所定のパターン窓あけを行いi型アモルファスシリコン層を露出させた後、さらに窒化シリコンといった層間絶縁膜を形成することを繰り返して素子を形成する。

【0011】ゲート金属配線とゲート絶縁膜の界面およびゲート絶縁膜とi型アモルファスシリコン層の界面に、例えば微粒子などの異物、金属、有機物、自然酸化膜などの不純物が付着していると、例えば金属-シリコンの配線不良、コンタクト抵抗の増大、といった素子特性の不良が生じる。

【0012】したがって、液晶表示装置製造プロセスにおいては、薄膜形成後の表面ウエット処理工程は、高性

20 能な素子を製造するために非常に重要な工程であり、表面の付着不純物は可能な限り取り除く必要がある。

【0013】従来、液晶表示装置製造用のガラス基板のウエット処理は例えば以下の技術を用いて行われている。

【0014】即ち、有機溶媒、水溶性界面活性剤溶液、及び超純水を組み合わせて用い、基板表面に付着している主に有機物、微粒子を除去する工程、例えば下記に一例的に示す工程により行われる。

- 【0015】(1) 超純水洗浄／浸漬洗浄／5分  
 (2) 界面活性剤洗浄／超音波(40kHz)／浸漬洗浄／5分  
 (3) 超純水洗浄／超音波(40kHz)／浸漬洗浄／5分  
 (4) 超純水洗浄／超音波(950kHz)／浸漬洗浄／5分  
 (5) 乾燥／IPA蒸気乾燥

【0016】なお、上記において超純水とは、一般的には、1次純水処理系に次いで2次純水処理系を設けた純水製造装置により製造される高純度な水(2次純水)を言うが、必ずしも処理手順により定義されるものではなく、本発明の目的とする半導体基板のような極めて清浄な表面を得ることが求められる電子部品等のウエット処理用水(高純度な水)であれば足りる。

【0017】以上のような、半導体ウエハ基板または液晶表示装置用ガラス基板のウエット処理のためにその表面にウエット処理薬品や超純水を接触させる方法としては、一般にバッチ洗浄法と呼ばれる薬品(又は超純水)を貯めたウエット処理槽に複数の基板をまとめて浸漬させる方法が多用されている。このバッチ洗浄法は、ウエット処理中の薬品の汚染防止のために、ウエット処理槽

内の薬品を循環濾過している。また、すすぎ（リンス）方式については、超純水によるすすぎ時に槽底部から超純水を供給して槽上部から溢れさせるオーバーフローリンス、一旦基板全面が超純水に浸漬するまで超純水を貯めて一気に槽底部から排水するクイックダンプリンス等の工夫もなされている。

【0018】また近時においてはバッチ洗浄法の他に、基板表面に薬品や超純水をシャワー状にかける方法や、基板を高速回転させてその中央に薬品や超純水をかけてウェット処理する方法等のいわゆる枚葉ウェット処理法も採用されている。

【0019】なお、上記の各ウェット処理工程の主目的は上述の通りであるが、各ウェット処理溶液には主目的以外の汚染物質除去能力がある場合が多く、例えば上記（1）の硫酸過酸化水素溶液は付着有機物の除去の他に、強力な金属付着物除去能力をもっているため、上述した一例のウェット処理方式の他に一つのウェット処理液に複数の汚染対象物質の除去を行わせるようにした方法も行われている。

【0020】ところで、上述したウェット処理方式での薬品による付着物除去工程の後に実施されている超純水によるすすぎ処理は、基板表面に残留する薬品のすすぎ（リンス）を行うためのものであって、このリンス用水には、超純水製造装置によって製造された超純水をすすぎ水として用いるのが普通である。これは、薬品による付着物除去工程の後、つまり基板表面がすでに付着不純物のない清浄な状態となった後に汚染物質が再び基板表面に付着したりすることがあってはウェット処理の意義が失われるからである。このために薬品除去のためのリンス用水としては、高純度な超純水、つまり微粒子、コロイダル物質、有機物、金属、陰イオン、溶存酸素等を極低濃度まで除去した高純度な水が用いられているので

ある。

【0021】そして、このような超純水と称される高純度な純水は、従来、次のような方法で製造されている。

【0022】即ち、原水を凝集沈殿装置、砂ろ過装置、活性炭ろ過装置、逆浸透膜装置、2床3塔式イオン交換装置、混床式イオン交換装置、精密フィルター等の1次純水処理系の装置で処理して1次純水を得、次いで被処理物のウェット処理を行うユースポイントの直前で、前記純水をさらに2次純水処理系で処理する超純水製造装置によって製造されている。

【0023】このような超純水製造装置は、要するに1次純水を1次純水槽に貯留し、紫外線照射装置、混床式ポリッシャー、限外ろ過膜装置や逆浸透膜装置のような膜処理装置を用いて順次2次処理し、前記1次純水中に残留する微粒子、コロイダル物質、有機物、金属、陰イオン等を可及的に取り除いて、被処理物のウェット処理に適する超純水（2次純水）とするものである。なお、上記2次純水処理系の膜処理装置の透過水である超純水は、一般的には、循環ラインの途中からユースポイントに分岐して送水し、残余の超純水はこの循環ラインのリターン配管（戻し配管）を通して上記1次純水槽に戻すように構成するのが普通であり、リターン配管を通して1次純水槽に戻される水量は、通常、膜処理装置からの送水量の10～30％程度である場合が多い。現在水準の技術においては、サブミクロンデザインルールのLSI製造用の一般的な超純水製造装置で製造される超純水は、例えば、以下の表1に示す水質を有しており、このような超純水水質が達成されれば、超純水によるすすぎ工程中で超純水由来の汚染物質が表面に付着することは無いとされている。

【0024】

【表1】

電気抵抗率	18.0	MΩ・cm 以上
全有機炭素	10	μgC/L 以下
微粒子数	10	ヶ/ml 以下 (粒径 0.07 μm以下)
生菌数	10	ヶ/L 以下
溶存酸素	10	μgO/L 以下
シリカ	1	μgSiO <sub>2</sub> /L 以下
ナトリウム	0.01	μgNa/L 以下
鉄	0.01	μgFe/L 以下
銅	0.01	μgCu/L 以下
塩化物イオン	0.01	μgCl/L 以下
水素イオン濃度 (pH)	7	
酸化還元電位	450	mV (対NHE)

L:リットル

【0025】しかし、上記従来技術には、次の問題点がある。電子部品等製造分野では価格競争が厳しくなり、より低コストでより高性能な製品を製造することが重要課題となってきた。特に、LSI製造工程及び液晶製造工程におけるウェット処理工程の比率は大きく、製品の高性能化をより一層進めつつウェット処理工程の低コスト化が強く求められている。これら技術的、経済的観点から、上記従来技術における次のような問題が指摘される。

【0026】即ち、上記従来技術によるシリコン基板表面洗浄の場合、大部分の溶液は、1970年代あるいはそれ以前から使用されている組成・濃度のまま現在も使われている。

【0027】例えば、付着金属不純物除去用に用いられる塩酸過酸化水素洗浄液は、ハロゲン酸と酸化剤の混合溶液なので、反応により溶液中には原料である塩酸と過酸化水素以外の化学種が発生しているにもかかわらず、これらの個別の化学種による洗浄効果は明らかにされていない。科学的に組成・比率を最適化できないので、前例を頼りにマージンを乗せて、必要以上に高濃度の塩酸と過酸化水素を使用した薬品で洗浄しているのが実情である。

【0028】この結果、使用薬品購入費用が無駄である

ばかりでなく、不必要に高濃度の薬品で洗浄した後のすぎ用水としての超純水の使用量も不必要に多くなり、超純水製造コストを引き上げる。薬品使用量の増大はすぎ用水量の増大につながり、排水処理コストを引き上げる。

【0029】また、上記従来液晶デバイスは、LSIにくらべ素子の集積度がはるかに小さく、デバイス特性劣化防止のための表面不純物の制御や表面平坦性に対する要求はLSIプロセスにくらべはるかに緩かった。そのため、上記従来技術による液晶用ガラス基板表面洗浄の場合、LSIプロセスほど複雑ではなく、使用薬品の種類・量も非常に少ない。しかし、近年ではより高性能な液晶表示装置を開発するためには、LSIプロセスと同等以上に表面不純物や表面平坦性を制御する必要性が生じている。一方、製造コスト低減や排水処理対策については、LSIプロセス同様十分に配慮する必要がある。

【0030】使用薬品の種類・量を少なくし、洗浄効果を向上させた技術として特開平6-260480号公報に記載された技術がある。この技術は、水を電気分解することによって生成されるH<sup>+</sup>イオン水またはOH<sup>-</sup>イオン水を常時被処理物に供給することにより被処理物の洗浄、エッチングまたは後処理を行う技術である。

【0031】しかし、この技術を用いたとしても、次世

代液晶表示装置製造プロセスで要求される表面清浄度を満足させることはできない。

【0032】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、液晶表示装置用基体のような極めて清浄な表面を得ることが求められる電子部品等の被処理物を洗浄する際に、必要最小限の薬品使用量でかつ必要最小限の工程で従来よりもより一層表面清浄度を高めることが可能なウェット処理方法を提供することを目的とする。

【0033】

【課題を解決するための手段】本発明のウェット処理方法は、純水または超純水を電気分解して得られるアノード水又はカソード水に界面活性剤を添加して、該界面活性剤を含むアノード水又はカソード水で被処理物を処理することを特徴とする。

【0034】前記被処理物の処理は、30kHz以上3MHz以下の超音波を照射しながら行うのが好ましい。

【0035】本発明において、前記界面活性剤はアニオン系界面活性剤又はカチオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤が好適に用いられ、その添加量は1~50ppmであることが好ましく、10~300ppmがより好ましい。

【0036】前記被処理物の処理は、前記アノード水またはカソード水を貯留または流通させる容器内に被処理物を浸漬した状態で、前記超音波を照射することを特徴とする。または、前記アノード水またはカソード水を所定のノズルから被処理物に向けて連続的に噴射あるいは滴下し、前記所定のノズルの上流部における前記アノード水またはカソード水の送液配管系の少なくとも一部において前記アノード水またはカソード水に前記超音波を照射することを特徴とする。

【0037】本発明は、前記界面活性剤を含むアノード水又はカソード水による処理後、オゾン水で前記被処理物を処理することが好ましい。

【0038】前記オゾン水は、オゾンを含0.5~15ppm含む純水又は超純水又はカソード水若しくはアノード水が好適に用いられる。オゾン含有量は2~9ppmがより好ましい。

【0039】さらに、純水または超純水を電気分解して得られるアノード水又はカソード水に界面活性剤を添加して、該界面活性剤を含む電解イオン水で被処理物を処理した後、前記界面活性剤の添加を停止し、電気分解の条件をオゾンが発生しうる条件として電気分解し、オゾンを含むアノード水を製造し、これにより前記被処理部で前記被処理物を処理することを特徴とする。

【0040】前記電気分解される純水又は超純水は、少なくともイオン交換装置、膜処理装置、蒸留装置のいずれかを備えた純水製造装置あるいは超純水製造装置で得られた純水若しくは超純水又は、該純水若しくは超純水に所定の電解質を添加した電解質水溶液であることを特

徴とする。

【0041】前記純水又は超純水を電気分解する電気分解装置が、アノード電極を配したアノード室、カソード電極を配したカソード室、これらアノード室とカソード室の間に一対の隔膜により区分された中間室の三室で構成され、この電気分解装置の各三室に各々原水を導入し、これら三室から各々処理液を導出することを特徴とする。前記隔膜がイオン交換膜であるのが好ましく、前記中間室に固体電解質が充填されているのが好ましい。

10 【0042】本発明は、液晶表示装置用基体の処理に好適に適用される。

【0043】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図1を用いて説明する。図1は、本発明の実施に好適なウェット処理システムの一例であり、被処理物を液に浸漬することによりウェット処理を行うタイプである。

【0044】図1のシステムは、水を電気分解する電気分解装置102と、電解分解装置102に水を導入する導入配管系101と、電気分解装置102で得られるアノード水とカソード水とをそれぞれ別々に取り出すことのできる導出配管系105、108と、アノード水及びカソード水に界面活性剤を必要に応じて添加できる界面活性剤注入装置109、110と、導出配管系105、108の下流に接続され、アノード水115とカソード水116とにそれぞれ別々に超音波を連続的に照射することのできる超音波照射手段117、118と、該アノード水とカソード水とに超音波を照射して得た処理液で被処理物をウェット処理するためのウェット処理部120、121とから構成される。111、112は被処理物である。

【0045】なお、電気分解装置102内は隔膜114によりアノード室103とカソード室106に分割され、それぞれの室内にはアノード電極104およびカソード電極107が設けられ、電極対104、107には直流電流を給電する直流電源113が接続されている。

【0046】さらに、本システムの導出配管系105、108には、オゾン発生装置124、125が設けられ、電解イオン水（アノード水、カソード水）にオゾンが添加できる構造となっている。

40 【0047】また、本システムは、超音波照射強度を測定する計測部を有し、直流電流強度および超音波照射強度を調整することにより、該処理液中のイオン種、イオン濃度および酸化還元電位を制御するための制御システムを備えている。

【0048】図1の処理システムを用いて、基板の洗浄処理する方法について説明する。

【0049】まず、導入配管系101から純水を電気分解装置102に導入する。この時、バルブ122、123は、排水側にしておく。

50 【0050】次に、アノード及びカソード電極間に直流



電力を印加し純水の電気分解を開始し、界面活性剤注入装置から所定量の界面活性剤を電解イオン水に添加する。

【0051】電解イオン水の水質（pH、酸化還元電位等）は、水質測定装置（不図示）により常時モニターされており、所望の水質になった時点で、バルブ122、123が切り替えられ、界面活性剤を含む電解イオン水はウェット処理部120、121に送られる。処理部では、電解イオン水はオーバーフロー又はパラレルダウンフロー等により、ガラス基板からなる被処理物111、112の洗浄が行われるが、この時、同時に超音波振動子117、118に電圧が印加され、超音波が電解イオン水、ガラス基板に照射される。

【0052】以上のようにして界面活性剤を添加した電解イオン水を用い、かつ超音波を照射しながら基板を処理することで、洗浄効果は著しく向上し、特に微粒子の除去効果は著しく向上する。

【0053】これは、超音波の振動により、微粒子が基板から遊離し、その瞬間に界面活性剤が微粒子を覆って吸着し、微粒子及び基板とが同じゼータ電位を有するようになって、再び付着したりあるいは微粒子が凝集するのを防止するためと考えられる。

【0054】本発明において、超音波の周波数としては、30kHz～3MHzが好ましい。なお、1MHz～3MHzが1μm以下の小粒径粒子の除去のためには特に好ましい。また30kHz～1MHzが1μm以上の比較的大粒径粒子の除去のためには特に好ましい。

【0055】また、固体表面に付着する金属は微小の微粒子として付着する場合が多いため1MHz～3MHzが金属微粒子除去の除去のためには好ましい。

【0056】また、固体表面に付着するレジストあるいは吸着有機物等の有機物を除去するためには30kHz～1MHzが好ましい。

【0057】なお、洗浄プロセスにおいて周波数を変化させながら、例えば、30kHzから3MHzに徐々に周波数を上げながら（あるいは3MHzから30kHzに徐々に周波数を下げながら）洗浄を行うことが好ましい。

【0058】本発明で用いられる界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、あるいはノニオン系界面活性剤のいずれでもよく、被処理物の材質と除去すべき微粒子の材質等により界面活性剤を選択して用いるのが好ましい。また、添加量としては、1～500ppmが好適である。また、10～300ppmがより好ましい。1ppm以下では微粒子除去効果は十分でなく、また、500ppm以上では、基板についた界面活性剤により、その後の工程で種々の膜を形成する場合にはその形成条件によっては、膜の付着力が低下する場合がある。但し、基板に吸着した界面活性剤は、後述するオゾン水による処理で完全に取り除くことがで

きる。

【0059】界面活性剤注入装置は、アノード水又はカソード水の導出配管に直接接続してもよいし、図2のようにしてもよい。即ち、界面活性剤の希釈槽203を設け、希釈槽203に希釈用配管202を通して電解イオン水を、また界面活性剤注入装置204から界面活性剤を導き、所望の濃度に希釈する。希釈液205はポンプ206、界面活性剤注入管207を介して導出管201に注入される。界面活性剤の注入量は微量であるため、直接注入しようとする、注入濃度の精度を高めるためには注入液の濃度を低濃度にする必要があり、必然的に大きなタンクが必要となる。これに対し、図2の場合は、希釈槽で、希釈しながら注入できるため、界面活性剤のタンクは高濃度とすることができ、長時間の運転に対しても安定して精度よく界面活性剤を添加することができる。

【0060】本発明において、処理部で超音波を照射することは必ずしも必要でない。被処理物によっては又は要求される清浄度によっては、上記した処理方法で超音波洗浄を省いた処理でも、電解イオン水だけの場合や界面活性剤を添加した純水による場合に比べて、電解イオン水に界面活性剤を添加した場合は十分高い不純物除去効果が得られることが確認されたからである。

【0061】即ち、上記のようにして界面活性剤を添加した電解イオン水の不純物除去効果は、電解イオン水のみによる除去率、又は界面活性剤を添加した純水等を用いた除去率からは予想できる範囲を超えて高い微粒子の除去効果を有し、簡易な洗浄処理方法としては極めて効果的である。しかも、この場合、粒径による除去効率の変動は小さいことが分かった。

【0062】次に、洗浄後に基板表面に残留する微量の界面活性剤を除去する方法について説明する。通常は、この微量の界面活性剤は問題とならないが、例えば、ガラス基板上逆スタガー型の薄膜トランジスタを製造する工程で、ゲート電極、窒化シリコンゲート絶縁膜、i型a-Si、n<sup>+</sup>型a-Si及び電極部等を形成し、素子分離をした後、洗浄し、その後、A1配線を形成する工程がある。この時、ゲート絶縁膜上にA1配線が形成されるが、界面活性剤が微量に残っているとA1膜の密着性が低下し、膜剥離を起こしたりあるいはバターニング時に線幅のばらつきが生じる場合がある。この界面活性剤は、通常の超純水の洗浄ではとれず、電解イオン水による洗浄程度でも困難である。

【0063】この場合は、界面活性剤含有電解イオン水による洗浄後にオゾン等の酸化剤を含む水で処理することにより完全に基板表面の界面活性剤を除去することができる。即ち、界面活性剤を含む電解イオン水での洗浄を終了した後、界面活性剤注入装置を停止し、オゾン発生装置124、125を稼働し、電解イオン水中にオゾンを発生させる。オゾンを含む電解イオン水は、処理部

10

20

30

40

50

に導かれ、基板表面の界面活性剤を反応除去することになる。オゾン発生器としては、例えば、ヘルメック電機株式会社製オゾン発生器UOW-1A等が用いられる。オゾンの濃度としては0.5～15ppmが好ましく、2～9ppmがより好ましい。この範囲で界面活性剤の除去効果は一層向上する。

【0064】なお、以上のようにオゾン発生装置を別途設けなくても、電気分解装置102を用いてオゾンを電解イオン水に含有させることも可能である。この場合は、界面活性剤を含む電解イオン水での洗浄を終了した後、界面活性剤注入装置を停止し、電気分解の条件をオゾンが発生する電圧に設定すればオゾンを含むアノード水を得ることができる。このようにして、上記発生器を用いた場合と同様に基板表面の界面活性剤を完全に除去することができる。

【0065】また、本発明の界面活性剤を除去剤としては、オゾンに限らず、他の酸化剤を用いてもよい。例えば、アノード室に導入する純水にHClを添加し、所定の条件で電気分解することにより、次亜塩素酸イオンが発生させることができ、これにより、基板表面の界面活性剤を取り除くことも可能である。

【0066】次に、本発明に係る電解イオン水の製造方法の他の例を図3を用いて説明する。図3において、電気分解装置301は、アノード電極305を配したアノード室302と、カソード電極306を配したカソード室304と、これらアノード室302とカソード室304との間に一対の隔膜307により区分された中間室303の三室で構成されている。この電気分解装置301の各三室302、303、304に各々原水を導入する導入配管系309(310、311、312)と、これら三室302、303、304から各々処理液を導出する導出配管系315、316、317とを有している。

【0067】また、本例では、アノード室302及び／又はカソード室304と中間室303とを区分する隔膜307がイオン交換膜であり、中間室303に固体電解質が充填されている。

【0068】即ち、まず超純水を導入配管309、310、311、312を介してアノード室302、固体電解質(イオン交換樹脂)が充填されている中間室303、カソード室304に導入、流通させる。その際、電解質添加装置313、314から導入配管310、312に、導入配管内でそれぞれ、HCl、NH<sub>4</sub>OHを連続注入し、例えばアノード室でpH2、カソード室内でpH8になるように調整し、電極305、306に直接電流を通电して連続して電気分解反応を生じさせ、連続的に電解アノード水(pH2)、電解カソード水(pH8)を得ることができる。

【0069】以上の例では、アノード室とカソード室の間に一対の隔膜により区分された中間室の三室で構成されているため、極めて不純物が少なく、かつ種々の水質

の電解イオン水が得られ、被処理物を極めて高洗浄な状態に処理することができる。

【0070】また、アノード室及び／又はカソード室と中間室とを区分する隔膜が導電性の膜であるイオン交換膜であるため、アノード電極とカソード電極間の電気抵抗を小さくすることができ、低電圧で電解イオン水を得ることができる。

【0071】さらに、中間室に導電性である固体電解質を充填したため、アノード電極とカソード電極間の電気抵抗を小さくすることができ、一層低電圧で電解イオン水を得ることができる。

【0072】本発明においては、前記電気分解装置に導入される液が、少なくともイオン交換装置、膜処理装置、蒸留装置のいずれかを備えた純水製造装置あるいは超純水製造装置で得られた純水あるいは超純水または、該純水あるいは超純水に所定の電解質を添加した電解質水溶液であるため、極めて不純物の少ないアノード水またはカソード水が得られ、これに超音波を照射して被処理物を処理することにより極めて高洗浄な状態に被処理物をすることができる。

【0073】また、本発明において、処理部は上記したオーバーフロー、パラレルダウンフローに限らず、例えば既知のバッチ洗浄法、シャワー状にかける方法、枚葉洗浄法などいずれの方法も採用できる。所定のノズルから被処理物に向けて連続的に噴射又は滴下して行う方法では、被処理物を常に新鮮な洗浄液を用いて洗浄するので再汚染がなく被処理物を高洗浄な状態とすることが可能である。

【0074】本発明において洗浄の対象となる被処理物としては、電子部品製造分野等において用いられる種々の材料、部品等を挙げることができ、具体的には例えば液晶用表示装置用基体(例えばガラス基板、導電性薄膜、絶縁性薄膜、半導体薄膜等を形成した基板)等の基板材料、メモリ素子、CPU、センサ素子などの電子部品等の完成品及びその半製品、あるいは各種成膜装置用金属チャンバー、バルブ、配管、石英反応管、洗浄槽、成膜装置、基板キャリア等の製造装置用部品などが例示される。

【0075】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づき説明する。なお、当然のことではあるが本発明範囲は以下の実施例に限定されるものではない。

【0076】(実施例1)電気分解装置を図3に示すものを用い、他は図1に示すウェット処理システムと同一のものを用いて、種々の条件で、液晶表示装置用ガラス基板のウェット処理を行い、各処理方法について金属除去効果を調べた。

【0077】なお、被洗浄物としてi型a-Siを成膜したガラス基板を用い、各処理方法の相違を明らかにするために、表2に示す方法で予め汚染したものを用い

た。

\*た。以上の処理結果を表3に示す。

【0078】また、参考のため、従来のシリコンウエハ

【0079】

洗浄プロセスを用いた洗浄を行い、洗浄効果を比較し \*

【表2】

- 1) i 型 a-Si 付きガラス基板
- 2) フッ酸 0.5% (CuCl<sub>2</sub> 1ppm 添加) 液中浸漬 10 分
- 3) 超純水オーバーフロー 5 分
- 4) スピンドライ乾燥

【0080】

10 【表3】

ウェット処理方法	表面Cu濃度atoms/cm <sup>2</sup>		処理液中溶解物 (除去された銅 は考慮しない)	備考
	処理前	処理後		
1. 超純水／オーバーフロー10分室温	$1.5 \times 10^{12}$	$1.3 \times 10^{12}$	—	比較例
2. 塩酸過酸化水素 溶液／パッチ 10分 65℃	$1.6 \times 10^{12}$	$2.0 \times 10^{10}$	塩酸4.4%、 過酸化水素3.8%	比較例 表面ひび割れ
3. 硫酸過酸化水素 溶液／パッチ 10分 130℃	$1.4 \times 10^{12}$	$\langle 1.0 \times 10^{10}$	硫酸78.8%、 過酸化水素6.0%	比較例 表面 白濁
4. フッ酸過酸化水素 溶液／パッチ 10分 室温	$1.4 \times 10^{12}$	$\langle 1.0 \times 10^{10}$	フッ酸0.5%、 過酸化水素10.0%	比較例 表面エッチング大 により 白濁
5. 電解アノード水 (pH2)／パッチ 10分 室温	$1.5 \times 10^{12}$	$1.1 \times 10^{10}$	塩酸0.04% (400ppm)	比較例
6. 超純水・超音波 (1MHz)処理水 オーバーフロー 10分 室温	$1.6 \times 10^{12}$	$5.8 \times 10^{11}$	—	比較例
7. 電解アノード水 pH2 超音波(1MHz) 処理水パッチ 10分 室温	$1.4 \times 10^{12}$	$\langle 1.0 \times 10^{10}$	塩酸0.04% (400ppm)	比較例
8. 超純水+界面活性 剤(200ppm)オーバー フロー 10分	$1.5 \times 10^{12}$	$1.0 \times 10^{12}$		比較例
9. 電解アノード水 (pH2)+界面活性剤 (200ppm)／パッチ 10分 室温	$1.5 \times 10^{12}$	$1.2 \times 10^{10}$	塩酸0.04% (400ppm)	実施例

10. 電解アノード水 (pH2)+界面活性剤 (200ppm)、超音波 (1MHz)/パッチ 10分 室温	$1.8 \times 10^{12}$	$\langle 1.0 \times 10^{10} \rangle$	塩酸0.04% (400ppm)	実施例
11. 電解アノード水 (pH2)超音波(1MHz) 処理水パッチ 5分 室温	$1.6 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{10}$	塩酸0.04% (400ppm)	比較例
12. 電解アノード水 (pH2)+界面活性剤 (200ppm)、超音波 (1MHz)/パッチ 5分 室温	$1.7 \times 10^{12}$	$\langle 1.0 \times 10^{10} \rangle$	塩酸0.04% (400ppm)	実施例

## 界面活性剤：アニオン系界面活性剤

【0081】表3に示すウェット処理の結果から明らかに、界面活性剤を含有する純水ではほとんど効果は得られないが、界面活性剤と電解アノード水を組み合わせることで金属除去効果が向上することが分かる。

【0082】なお、塩酸過酸化水素溶液、硫酸過酸化水素溶液、フッ酸過酸化水素溶液による洗浄は、金属除去効果は高いものの、表3の備考欄に示したような不具合が生じるため、実際の液晶表示装置製造プロセスにおいては使用できないまた、前述したように、薬品コストの増大、排液処理の負担が過大になるという欠点もある。＊

＊【0083】(実施例2) 実施例1と同様にして、種々の処理方法の微粒子除去効果を調べた。被洗浄物としてi型a-Siを成膜したガラス基板を用い、表4に示す方法で予めSiO<sub>2</sub>粒子で汚染したものをを用いた。

【0084】また、実施例1と同様に、参考のため、従来のシリコンウエハ洗浄プロセスを用いて、洗浄を行い洗浄効果を比較した。以上の処理結果を表4に示す。

【0085】

【表4】

- 1) アモルファスシリコン1層付きガラス基板
- 2) 超純水(1μmシリカ粒子 10,000ヶ/m<sup>1</sup>添加) 液中漬浸10分
- 3) 超純水オーバーフローリンス5分
- 4) スピンドライ乾燥

【0086】

【表5】

ウェット処理方法	表面粒子数 (ヶ/100cm <sup>2</sup> )		処理液中溶解物 (除去された粒子 は考慮しない)
	処理前	処理後	
1. 超純水／オーバーフロー10分室温	7860	7210	—
2. アモニア過酸化水素溶液／バッチ 10分 65℃	7990	8150	アモニア 4.1% 過酸化水素 4.3%
3. 電解カソード水(pH8)／バッチ 10分 室温	7680	3580	アモニア0.000002% (0.02ppm)
4. 超純水・超音波(1MHz)処理水 オーバーフロー 10分 室温	7710	310	—
5. 電解カソード水(pH8)超音波(1MHz) 処理水バッチ 10分 室温	7810	10	アモニア0.000002% (0.02ppm)
6. 電解カソード水(pH8)／バッチ →超純水・超音波(1MHz)	7900 3500	3500 301	アモニア0.000002%
7. 電解カソード水(pH6.8)超音波 (1MHz)処理水バッチ 10分 室温	7880	105	電解質添加なし
8. アモニア過酸化水素溶液・超音波 (1MHz)処理水バッチ 10分 65℃	7850	350	アモニア 4.1% 過酸化水素 4.3%
9. 超純水+界面活性剤(200ppm) オーバーフロー 10分	7950	4210	
10. 電解カソード水(pH8)+界面活性剤 (200ppm)/オーバーフロー10分室温	7990	2990	アモニア0.000002% (0.02ppm)
11. 電解アノード水(pH2)+界面活性剤 (200ppm)、超音波(1MHz)/バッチ 10分 室温	7810	95	塩酸0.04% (400ppm)
12. 電解カソード水(pH8)+界面活性剤 (200ppm)、超音波(1MHz)/バッチ 10分 室温	7940	2	アモニア0.000002% (0.02ppm)

界面活性剤：アニオン系界面活性剤

【0087】表5からわかるように、界面活性剤を添加した電解イオン水は、超純水、電解イオン水単体、あるいは界面活性剤を添加した超純水とは、明らかに異なり、優れた微粒子除去効果を示した。

【0088】さらには、界面活性剤添加電解イオン水を用いて超音波を照射しながら処理することで、その効果

は一層高いものとなることが分かる。

【0089】特に、カソード水を用いることにより効果はより一層向上する。

【0090】(実施例3) 汚染粒子としてアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いた以外は、実施例2と同様にして、各処理方法の微粒子除去効果を調べた。汚染方法及び処理結

果をそれぞれ表6、表7に示す。  
【0091】

＊【表6】

＊

- |  |
|--|
| <ol style="list-style-type: none"><li>1) ガラス基板</li><li>2) 超純水 (1 <math>\mu</math>m アルミナ粒子 20,000ヶ/m<sup>1</sup> 添加) 液中漬浸 10分</li><li>3) 超純水オーバーフローリンス 5分</li><li>4) スピンドライ乾燥</li></ol> |
|--|

【0092】

【表7】

ウェット処理方法	表面粒子数 (ヶ/100cm <sup>2</sup> )		処理液中溶解物 (除去された粒子 は考慮しない)
	処理前	処理後	
1. 超純水／オーバーフロー10分 室温	2440	1880	—
2. アモニア過酸化水素溶液／パッチ 10分 65℃	3670	3730	アモニア 4.1% 過酸化水素 4.3%
3. 電解カソード水(pH8)／パッチ 10分 室温	2300	1920	アモニア0.000002% (0.02ppm)
4. 超純水・超音波(1MHz)処理水 オーバーフロー 10分 室温	2670	1050	—
5. 電解カソード水(pH8)超音波(1MHz) 処理水パッチ 10分 室温	4460	100	アモニア0.000002% (0.02ppm)
6. 電解カソード水(pH8)／パッチ →超純水・超音波(1MHz)	3080 1523	1523 1100	アモニア0.000002%
7. 電解カソード水(pH6.8)超音波 (1MHz)処理水パッチ 10分 室温	3010	550	電解質添加なし
8. アモニア過酸化水素溶液・超音波 (1MHz)処理水パッチ 10分 65℃	2870	870	アモニア 4.1% 過酸化水素 4.3%
9. 超純水+界面活性剤(200ppm) オーバーフロー 10分	3090	2600	
10. 電解カソード水(pH8)+界面活性剤 (200ppm)／パッチ 10分 室温	3550	1890	アモニア0.000002% (0.02ppm)
11. 電解アノード水(pH2)+界面活性剤 (200ppm)、超音波(1MHz)／パッチ 10分 室温	4590	630	塩酸0.04% (400ppm)
12. 電解カソード水(pH8)+界面活性剤 (200ppm)、超音波(1MHz)／パッチ 10分 室温	4350	10	アモニア0.000002% (0.02ppm)

界面活性剤：アニオン系界面活性剤

【0093】表7からわかるように、SiO<sub>2</sub>の場合と同様に、界面活性剤を添加した電解イオン水は、超純水、電解イオン水単体、あるいは界面活性剤を添加した超純水とは、明らかに異なり、優れたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子除去効果を示した。

【0094】さらには、界面活性剤添加電解イオン水を

用いて超音波を照射しながら処理することで、その効果は一層高いものとなることが分かる。

【0095】特に、カソード水を用いることにより効果はより一層向上する。

【0096】（実施例4）本実施例では、汚染方法、ウェット処理方法は実施例2と同様とし、周波数を種々の



値に変化させ、周波数と処理効果の関係を調べた。結果 \*【0097】  
を表8に示す。 \* 【表8】

周波数	処理前		処理後	
	0.5~5 ( $\mu\text{m}$ )	5以上 ( $\mu\text{m}$ )	0.5~5 ( $\mu\text{m}$ )	5以上 ( $\mu\text{m}$ )
3MHz	6210	620	5	0
1MHz	6290	680	5	0
750kHz	6280	690	30	0
200kHz	6290	670	100	0
32kHz	6220	670	110	0
25kHz	6180	690	2910	5
3MHz→32kHz	6220	680	5	0
32kHz→3MHz	6250	610	5	0

単位：個数/100cm<sup>2</sup>

【0098】表8に示すように、30kHz未満では、5 $\mu\text{m}$ 以下のものも5 $\mu\text{m}$ 以上のものも除去は充分ではない。従って、30kHz以上の超音波の照射が必要であることがわかる。特に、1MHz以上では5 $\mu\text{m}$ 以下の粒子は激減していることがわかる。

【0099】なお、3MHz→32kHz（高周波数から低周波数へ）、32kHz→3MHz（低周波数から高周波数へ）と周波数を変化させながら洗浄を行えば大きな粒子、小さな粒子の双方を確実に除去可能である。後者がより好ましいことが分かる。

【0100】（実施例5）実施例2と同様にして、ガラス基板及び界面活性剤残存量評価用基板を1 $\mu\text{mSiO}_2$ 粒子で汚染した後、図1に示すウェット処理システムを用いて、界面活性剤（200ppm）を含む電解カソード水（pH8）により超音波（1MHz）を照射しながら5分間処理した。

【0101】なお、同時に処理した界面活性剤残存量評価用基板を取り出し、FTIRにより評価用基板表面の界面活性剤付着量を測定したところ、付着量は、CH<sub>2</sub>基として1、2×10<sup>13</sup>分子/cm<sup>2</sup>であった。

【0102】残りのガラス基板及び界面活性剤残存量評価用基板については、界面活性剤の添加を停止し、続いてオゾン発生器を稼働し、オゾンを含む電解イオン水で界面活性剤残存量評価用基板表面を5分間処理した。

【0103】上記と同様にして、界面活性剤残存量評価用基板上の界面活性剤の付着量を調べたところ、分析装置の検出限界（3×10<sup>13</sup>分子/cm<sup>2</sup>）以下であり、本発明の処理により、界面活性剤は完全に除去されることが分かった。また、ガラス基板上のSiO<sub>2</sub>粒子は除去されていることが確認された。

【0104】また、液晶表示用基板製造プロセスにおい

て、ガラス基板上にゲート電極（Cr）、ゲート絶縁膜（窒化シリコン）、i型a-Si、n'型a-Si、Al/Cr電極を形成後、素子分離を行った。そのた後に上記と同様に電解イオン水による洗浄及びオゾン水処理を行い、続いてAl膜を形成し、さらに3 $\mu\text{m}$ 幅のパターニングを行った。窒化シリコン膜上のAl配線について、オゾン処理の有無による膜剥離、パターニングの精度への影響を調べた。

【0105】それぞれ100カ所について調べたところ、膜剥離はいずれも見られなかったが、オゾン水処理の有無に対応して、線幅はそれぞれ2.9 $\mu\text{m} \pm 0.1 \mu\text{m}$ （オゾン水処理あり）、2.8 $\mu\text{m} \pm 0.3 \mu\text{m}$ （オゾン処理水なし）となり、オゾン水処理することにより線幅のばらつきは低減されることが分かった。これは、膜の密着性は高くなったことに起因すると考えられる。

【0106】

【発明の効果】請求項1の発明により、優れた微粒子、金属、有機物等の不純物の除去効果を有しながら、従来の処理法に比べて、薬品及び純水の使用量を大きく低減することができる。

【0107】また、塗れ性の悪い基板に対しても高い洗浄効果を示す。さらに、廃水処理装置の負荷を大幅に低減することができる。

【0108】請求項2の発明により、微粒子除去効果、金属除去効果は一層向上する。

【0109】請求項5の発明により、一度に多数の処理が可能となり、単位時間当たりの処理数を向上させることができる。また、ぬれ性の悪い被処理物の汚染を除去する効果を高めることができる。

【0110】請求項6の発明により、被処理物を常に新鮮な洗浄液を用いて洗浄するので再汚染が極めて少なく

被処理物を高洗浄状態とすることができる。

【0111】請求項7、8の発明により、極めて高洗浄な表面処理が可能となり、その後に成膜を行っても、膜の密着性は極めて高く、高集積化しても信頼性の高いデバイスを得ることができる。

【0112】請求項9の発明により、オゾンを発生させるための装置を必要とせず、容易に高洗浄な表面処理が可能となる。

【0113】請求項10の発明により、より一層高洗浄な状態に被処理物をすることができる。

【0114】請求項11～13の発明により、アノード電極とカソード電極間の電気抵抗を小さくすることができ、低電圧で電解イオン水を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のウェット処理方法に好適に用いられるウェット処理システムを示す概念図である。

【図2】界面活性剤注入装置の一例を示す概念図である。

【図3】電気分解装置の他の例を示す概念図である。

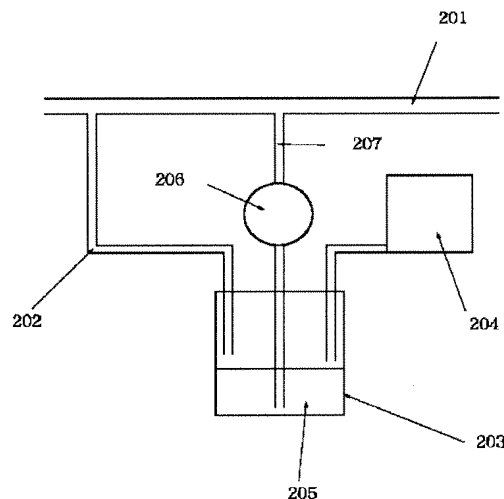
【符号の説明】

- 101 導入配管系、
- 102 電気分解装置、
- 103 アノード室、
- 104 アノード電極、
- 105 アノード水導出配管系、
- 106 カソード室、
- 107 カソード電極、
- 108 カソード水導出配管系、
- 109、110 界面活性剤注入装置、
- 111、112 被処理物、
- 113 直流電源、
- 114 隔膜、

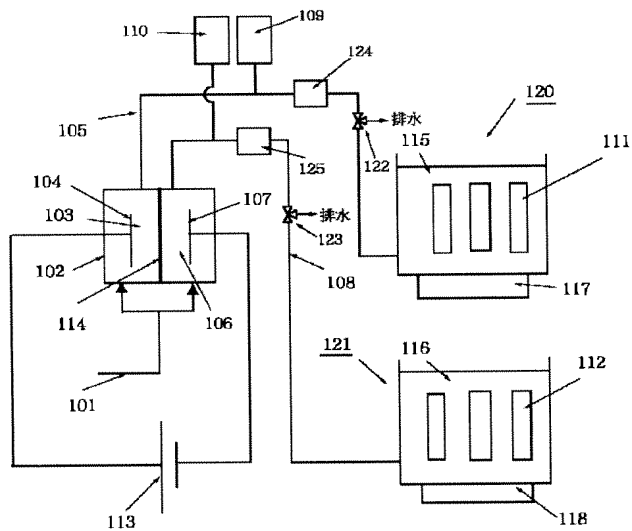
- \* 115、116 処理水、
- 117、118 超音波振動子、
- 120、121 ウェット処理部、
- 122、123 バルブ、
- 124、125 オゾン発生器、
- 201 電解イオン水導出管、
- 202 希釈用配管、
- 203 界面活性剤希釈槽、
- 204 界面活性剤注入装置、
- 10 205 希釈液、
- 206 ポンプ、
- 207 注入管、
- 301 電気分解装置、
- 302 アノード室、
- 303 中間室、
- 304 カソード室、
- 305 アノード電極、
- 306 カソード電極、
- 307 隔膜（イオン交換膜）、
- 20 308 固体電解質（イオン交換樹脂）、
- 309 導入配管系、
- 310 アノード室導入配管、
- 311 中間室導入配管、
- 312 カソード室導入配管、
- 313 アノード側電解質添加装置、
- 314 カソード側電解質添加装置、
- 315 アノード室導出配管、
- 316 中間室導出配管、
- 317 カソード室導出配管、
- 30 318 アノード水側フィルター、
- 319 カソード水側フィルター。

\*

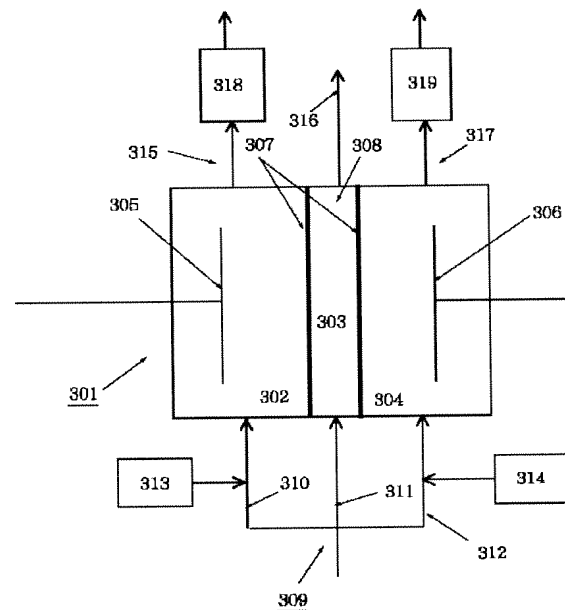
【図2】



【图 1】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 三森 健一  
宮城県仙台市泉区明通三丁目31番地株式会  
社フロンテック内

(72)発明者 笠間 泰彦  
宮城県仙台市泉区明通三丁目31番地株式会社  
社フロントック内

(72)発明者 山中 弘次  
埼玉県戸田市川岸1丁目4番9号オルガノ  
株式会社総合研究所内

(72)発明者 今岡 孝之  
埼玉県戸田市川岸1丁目4番9号オルガノ  
株式会社総合研究所内

(72)発明者 大見 忠弘  
宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の  
301

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
【部門区分】第 7 部門第 2 区分  
【発行日】平成 13 年 4 月 13 日 (2001. 4. 13)

【公開番号】特開平 9-153473  
【公開日】平成 9 年 6 月 10 日 (1997. 6. 10)  
【年通号数】公開特許公報 9-1535  
【出願番号】特願平 7-312366  
【国際特許分類第 7 版】

H01L 21/304 341

G02F 1/1333 500

【F I】

H01L 21/304 341 L

G02F 1/1333 500

【手続補正書】  
【提出日】平成 11 年 8 月 23 日 (1999. 8. 23)

【手続補正 1】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】請求項 4  
【補正方法】変更

【補正内容】  
【請求項 4】 前記界面活性剤の添加量は 1～500 ppmであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のウェット処理方法。

【手続補正 2】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0044  
【補正方法】変更

【0044】図 1 のシステムは、水を電気分解する電気分解装置 102 と、電気分解装置 102 に水を導入する導入配管系 101 と、電気分解装置 102 で得られるアノード水とカソード水とをそれぞれ別々に取り出すことのできる導出配管系 105、108 と、アノード水及び

カソード水に界面活性剤を必要に応じて添加できる界面活性剤注入装置 109、110 と、導出配管系 105、108 の下流に接続され、アノード水 115 とカソード水 116 とにそれぞれ別々に超音波を連続的に照射することのできる超音波振動子 117、118 と、該アノード水とカソード水とに超音波を照射して得た処理液で被処理物をウェット処理するためのウェット処理部 120、121 とから構成される。111、112 は被処理物である。

【手続補正 3】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0065  
【補正方法】変更

【0065】また、本発明の界面活性剤の除去剤としては、オゾンに限らず、他の酸化剤を用いてもよい。例えば、アノード室に導入する純水に HCl を添加し、所定の条件で電気分解することにより、次亜塩素酸イオンを発生させることができ、これにより、基板表面の界面活性剤を取り除くことも可能である。